

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-316536

(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int.Cl.

C09K 3/00

C01G 23/04

C01G 23/07

(21)Application number : 06-136378

(71)Applicant : NIPPON AEROJIRU KK

(22)Date of filing : 26.05.1994

(72)Inventor : HORI HIDETAKA
KONNO KAZUHISA
AOKI TADASHI**(54) ULTRAVIOLET LIGHT SCREENING TITANIUM DIOXIDE POWDER AND ITS PRODUCTION****(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain titanium dioxide powder useful as an ultraviolet light screening agent for cosmetics, having excellent ultraviolet light screening effect even in a wavelength region of $\geq 320\text{nm}$, comprising transparent crystalline titanium dioxide powder having a specific average particle diameter.

CONSTITUTION: This titanium dioxide powder comprises transparent crystalline titanium dioxide having $\geq 40\text{nm}$ and $\leq 150\text{nm}$ average primary particle diameter and has excellent ultraviolet light screening effect in a wavelength region of $320\text{--}400\text{nm}$ as well as in a wavelength region of $\leq 320\text{nm}$. The transparent crystalline titanium dioxide is obtained by adjusting a mixed gas comprising titanium tetrachloride, hydrogen and an oxygen-containing gas, preferably air to (i) $300\text{--}600^\circ\text{C}$ flame temperature in $50\text{--}110\text{g/m}^3$ titanium concentration, (ii) $300\text{--}800^\circ\text{C}$ flame temperature in $110\text{--}170\text{g/m}^3$ titanium concentration and (iii) $300\text{--}1,500^\circ\text{C}$ flame temperature in $170\text{--}300\text{g/m}^3$ titanium concentration, hydrolyzing titanium tetrachloride and quenching the reaction product.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 04.06.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-316536

(43)公開日 平成7年(1995)12月5日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/00	1 0 4 Z			
C 0 1 G 23/04	B			
23/07				

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平6-136378

(22)出願日 平成6年(1994)5月26日

(71)出願人 390018740

日本アエロジル株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目3番1号

(72)発明者 堀 秀高

三重県四日市市三田町3番地 日本アエロ
ジル株式会社四日市工場内

(72)発明者 今野 和久

三重県四日市市三田町3番地 日本アエロ
ジル株式会社四日市工場内

(72)発明者 青木 正

三重県四日市市三田町3番地 日本アエロ
ジル株式会社四日市工場内

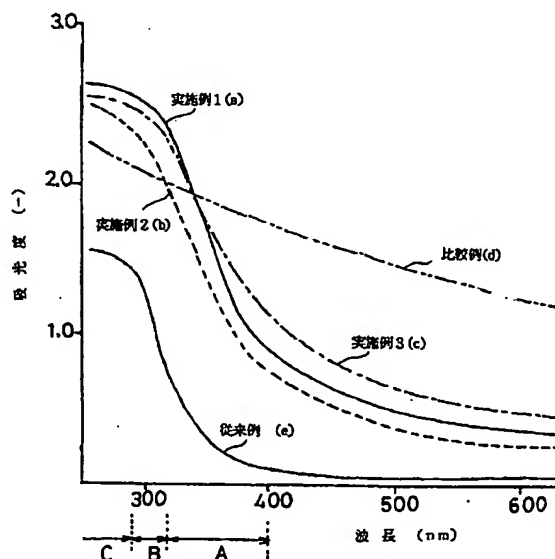
(74)代理人 弁理士 大家 邦久 (外1名)

(54)【発明の名称】 紫外線遮蔽用二酸化チタン粉末およびその製造方法

(57)【要約】

【構成】平均一次粒子径が40nm以上、150nm以下の結晶質透明二酸化チタン粉末からなる紫外線遮蔽用二酸化チタン粉末、および、四塩化チタンを高温気相中で加水分解反応させ、反応生成物を急速に冷却して結晶質二酸化チタン粉末を製造する際に、炎温度と原料ガス中のチタン濃度を調整して平均一次粒子径が40nm以上、150nm以下の結晶質透明二酸化チタンを得ることを特徴とする紫外線遮蔽用二酸化チタン粉末の製造方法。

【効果】上記紫外線遮蔽用粉末は、320nm以下の波長域はもとより320～400nmの波長域において優れた紫外線遮蔽効果を有する。従って、化粧品などに紫外線遮蔽剤として添加すれば、他の遮蔽剤を併用することなく、上記波長域全般にわたって優れた紫外線遮蔽効果を得ることができる。



(2)

特開平7-316536

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均一次粒子径が40nm以上、150nm以下の結晶質透明二酸化チタン粉末からなる紫外線遮蔽用二酸化チタン粉末。

【請求項2】四塩化チタンを高温気相中で加水分解反応させ、反応生成物を急速に冷却することにより、結晶質二酸化チタン粉末を製造する方法において、炎温度300～600℃であって原料ガス中のチタン濃度が二酸化チタン換算で50～110g/m³、炎温度300～800℃であって上記チタン濃度が110～170g/m³ または炎温度300～1500℃であって上記チタン濃度が170～300g/m³ の条件下で四塩化チタンの加水分解反応を行うことにより平均一次粒子径が40nm以上、150nm以下の結晶質透明二酸化チタンを得ることを特徴とする紫外線遮蔽用二酸化チタン粉末の製造方法。

【請求項3】原料ガスとして四塩化チタン、水素および酸素含有ガスを用いる請求項2の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、紫外線遮蔽効果に優れた透明二酸化チタン粉末とその製造方法に関し、より詳しくは、従来の二酸化チタン粉末では遮蔽効果の小さかった320nm以上の波長領域においても優れた紫外線遮蔽効果を示す二酸化チタン粉末とその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】高温気相加水分解法によって得られる従来の二酸化チタンは一次粒子径が概ね30nm以下の超微粒子で触媒活性が大きく、幅広い用途で利用されている。また紫外線を吸収、散乱する特性があるため紫外線遮蔽を目的とした化粧品や塗料に利用されている。このような二酸化チタンの製造方法として、火炎加水分解を利用した方法が知られている。例えば特公昭36-3359号には、水素6.5m³/hrと空気45m³/hrより成る燃焼ガス混合物に四塩化チタン蒸気250g/m³を混合したものをバーナーで燃焼させ、火炎温度650℃において微細な二酸化チタン粉末を製造する方法が記載されている。この方法によれば、平均粒径約21nm、比表面積約50m²/gの結晶質（約70%がアナターズ型）の二酸化チタン粉末が得らる。

【0003】上記製造方法のほかに、特開平5-221615号には、金属ハロゲン化物をバーナー型反応器を用いて反応させ、反応生成物を400℃以下の流動層で急冷することにより粒径が10～60nmの超微粒子の金属酸化物を製造する方法が記載されている。この方法では多様な反応条件を開示しているが、いずれの条件下でも粒子の大きさは通常1～30nmであり、反応ガスの冷却が緩やかであると凝集により粒子の成長が生じるのでこれを防止する手段として流動床による急速な冷却

2

が有効であるとしている。急速冷却以外の方法によって粒子径を制御する方法は開示されていない。なお、特公平1-59217号には、酸化したチタンアルコキシドを器壁に予め酸化チタン微粒子を付着させた熱分解炉に導入せしめて熱分解することにより微細な酸化チタンを得る方法が記載されているが、この方法は上記火炎加水分解法とは異なり、得られる酸化チタンは非晶質であって白色に着色する問題があり、しかも粒径は200～300nmであって、火炎加水分解法によって得られる酸化チタン粒子よりかなり大きく、紫外線遮蔽効果に問題がある。さらに原料に高価なチタンアルコキシドを用いるため製造コストの負担が大きい。

【0004】以上のように、火炎加水分解法によって製造される従来の二酸化チタン粉末は粒径が概ね30nm以下の超微粒子粉末であり、この粉末は波長290nm以下（C領域）および290～320nmの領域（B領域）の紫外線に対して実用に適する遮蔽効果を有している。ところが、波長320～400nmの領域（A領域）の紫外線に対しては遮蔽効果が極端に低下する問題がある。人体に対する紫外線の影響はB領域の紫外線が最も大きく、皮膚の紅斑は主にB領域の紫外線によって生じると言われているが、A領域の紫外線も大量照射されると影響が大きく、このため、紫外線遮蔽効果を求める化粧品では従来の上記二酸化チタン粉末と共にA領域に有効な他の紫外線遮蔽剤とが併用されているのが実情である。

【0005】

【発明の解決課題】本発明は、従来の二酸化チタン粉末における紫外線遮蔽効果について上記問題を解決したものであり、B領域およびC領域はもとよりA領域の紫外線に対しても優れた遮蔽効果を示す透明な二酸化チタン粉末を提供するものである。本発明は、二酸化チタン粉末について、透明性であってA領域の紫外線に対して優れた遮蔽効果を発揮する粒径を特定し、またその製造方法を確立したものである。

【0006】

【課題の解決手段】本発明によれば、以下の構成からなる紫外線遮蔽用二酸化チタン粉末およびその製造方法が提供される。

(1) 平均一次粒子径が40nm以上、150nm以下の結晶質透明二酸化チタン粉末からなる紫外線遮蔽用二酸化チタン粉末。

(2) 四塩化チタンを高温気相中で加水分解反応させ、反応生成物を急速に冷却することにより、結晶質二酸化チタン粉末を製造する方法において、炎温度300～600℃であって原料ガス中のチタン濃度が二酸化チタン換算で50～110g/m³、炎温度300～800℃であって上記チタン濃度が110～170g/m³ または炎温度300～1500℃であって上記チタン濃度が170～300g/m³ の条件下で四塩化チタンの加水分解反

(3)

特開平7-316536

3

応を行うことにより平均一次粒子径が40 nm以上、150 nm以下の結晶質透明二酸化チタンを得ることを特徴とする紫外線遮蔽用二酸化チタン粉末の製造方法。

(3) 原料ガスとして四塩化チタン、水素および酸素含有ガスを用いる上記(2)の製造方法。

【0007】二酸化チタン粉末による紫外線の遮蔽効果には吸収と散乱の2種類があり、小粒径の二酸化チタンでは吸収の効果は期待できるが散乱の効果がほとんど期待できない。粒径が大きくなれば吸収と共に散乱効果も発揮される。そこで、本発明はA領域の紫外線遮蔽効果を高めるために、二酸化チタン粉末の粒子径を40 nm以上とする。一方、粉末の粒子径が大きくなると可視光域での吸収も大きくなり次第に透明性を失うので、化粧料に使用した際に着色の自由度が低下する。透明性を維持するために粒子径は150 nmを上限とする。実施例に示すように、上記粒子径(40 nm~150 nm)の二酸化チタン粉末は、従来の二酸化チタン粉末では得られないA波長領域での高い紫外線遮蔽効果を有する。またBおよびC波長領域においても従来の二酸化チタン粉末よりも格段に優れた紫外線遮蔽効果を発揮する。また本発明の二酸化チタンはアナターゼ型の結晶質粉末である。非晶質の二酸化チタン粉末は白色に着色し易いので好ましくない。

【0008】本発明に係る二酸化チタン粉末は、四塩化チタンを高温(火災)気相中で加水分解反応させ、反応生成物を急速に冷却することにより製造される。その粒子径は焙焼温度と原料ガス中のチタン濃度によって制御される。具体的には、原料ガスとして、四塩化チタンと水素および酸素含有気体、好ましくは空気、から成る混合気体が用いられ、混合気体中のチタン濃度および反応によって形成される炎温度を次のように調整する(チタン濃度は原料ガス中の二酸化チタン換算量)。

(a) 炎温度300~600℃、チタン濃度50~110 g/m³

(b) 炎温度300~800℃、チタン濃度110~170 g/m³

(c) 炎温度300~1100℃、チタン濃度170~300 g/m³

(d) 炎温度1100~1500℃、チタン濃度300~170 g/m³

【0009】炎温度が300℃未満および原料ガス中のチタン濃度が50 g/m³であると、加水分解反応が十分に進行せず目的の粒径の二酸化チタン粉末を得ることができない。また生じた塩酸によって反応容器が腐食する問題がある。炎温度300~1100℃の範囲では上記チタン濃度(a)~(c)に比例して炎温度を高めることにより粒径40~150 nmの二酸化チタン粉末を得ることができる。各範囲(a)~(c)の何れの場合にも炎温度が一定のときチタン濃度が高いほど(チタン濃が一定のとき炎温度が低いほど)粒径が大きくなる。一方、上記

4

範囲(d)では一定のチタン濃度に対して炎温度が低いほど粒径が小さくなる。即ち、炎温度300~1100℃付近の範囲は炎温度とチタン濃度とは比例関係にあるが炎温度1100~1500℃の範囲では炎温度とチタン濃度とは反比例の関係にある。

【0010】上記炎温度およびチタン濃度の範囲内において、四塩化けい素の火炎加水分解反応の後に、反応生成物を急冷することにより、平均一次粒子径が40~150 nmの結晶質透明二酸化チタンが得られる。冷却は常法に従い過度な熱歪みを装置に与えないように600℃から200℃まで約30秒かけて冷却する。

【0011】

【実施例および比較例】

実施例1

約150℃で気化した四塩化チタン3 vol%、水素ガス6 vol%、および空気91 vol%の混合ガス(二酸化チタン換算チタン濃度110g/l)をバーナに供給し、燃焼させて加水分解反応を行ない、反応生成物を直ちに100℃の温度下に30秒放置して急冷した。この結果、平均一次粒径98 nmの結晶質二酸化チタン微粉末を得た。なお、得られた二酸化チタンの結晶形はアナターゼ型70%、ルチル型30%であった。この微粉末について、紫外線遮蔽効果を測定し、この結果を図1に示した。紫外線遮蔽効果は各波長域における吸光度によって示し、測定値は二酸化チタンの粉末を所定量(通常は0.5 g/m²)を薄膜状に伸ばし吸光度計にて透過率を測定して求めた。本実施例で得た二酸化チタン粉末の紫外線遮蔽特性は、図1曲線(a)に示すように、BおよびC波長領域と共にA波長領域においても著しく改善されていた。

【0012】実施例2~3および比較例1

四塩化チタン、水素ガス、空気の混合ガス中の比率を表1に示す値に変えたほかは実施例1と同様の条件で燃焼加水分解反応を行った。得られた二酸化チタンの平均一次粒子径を表1に示す。また、これら二酸化チタン粉末の紫外線遮蔽特性を図1曲線(b)~(d)に示す。なお、市販されている従来の紫外線遮蔽用二酸化チタン粉末(粒径21nm、デグッサ社製、商品名P25)の紫外線遮蔽効果(曲線(e))を併せて図1に示す。図1から明らかなように、本発明に係る二酸化チタン粉末は、波長領域A、BおよびCの何れにおいても、従来の二酸化チタン粉末(曲線(e))より優れた紫外線遮蔽効果を示し、また波長400 nm以上の可視光域では吸光度が低下しており、透明性が維持されている。一方、平均一次粒子径195 nmの比較例ではBおよびC領域での遮蔽効果が本発明品よりも低く、しかも可視光域の吸収も大きく、従って透明度が大幅に低下している。また従来の二酸化チタン粉末の紫外線遮蔽効果はB、C領域では本発明品の1/3~半分ほどであり、A領域では1/10程度であって著しく低い。なお、可視光域において本発明

(4)

特開平7-316536

5

6

品の粉末は従来の二酸化チタン粉末よりも吸光度がやや高く従来品よりも若干透明度が低い、従来品では青味があった透明であるのに対して本発明品では全く青味がないので、他の着色剤を併用する場合むしろ自由な選択*

*が可能であるという長所を有している。

【0013】

【表1】

	TiCl ₄ vol%	H ₂ vol%	空気vol%	粒径nm
実施例1	3.0	6.0	91.0	98
2	3.5	8.0	88.5	49
3	2.0	4.0	94.0	143
比較例1	1.5	3.0	95.5	195

【0014】

【発明の効果】本発明の二酸化チタン粉末からなる紫外線遮蔽用粉末は、320nm以下の波長域はもとより320～400nmの波長域において優れた紫外線遮蔽効果を有する。従って、化粧品などに紫外線遮蔽剤として添加すれば、他の遮蔽剤を併用することなく、上記波長

域全般にわたって優れた紫外線遮蔽効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 二酸化チタン粉末の紫外線遮蔽特性を示す吸光度測定グラフ

【図1】

